

棒槌瓜的达玛烷型新三萜*

邱明华 聂瑞麟 李忠荣 笠井良次⁺ 周俊

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

(⁺日本广岛大学医学部, 广岛 734)

摘要 从云南西双版纳产葫芦科植物棒槌瓜 (*Neoalsomitra integrifoliola*) 的茎皮中分离到 ocotillo 达玛烷型新三萜——棒槌三萜 A。通过波谱分析及化学转化, 棒槌三萜 A 的化学结构确定为 3β , 12β , 23β , 25-四羟基-20S, 24S-环氧-达玛烷。

关键词 葫芦科; 棒槌瓜; 达玛烷三萜; 棒槌三萜 A

A NEW DAMMARANE TRITERPENOID FROM NEOALSOMITRA INTEGRIFOLIOLA

QIU Ming-Hua, NIE Rui-Lin, LI Zhong-Rong, Ryoji KASAI⁺, ZHOU Jun

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

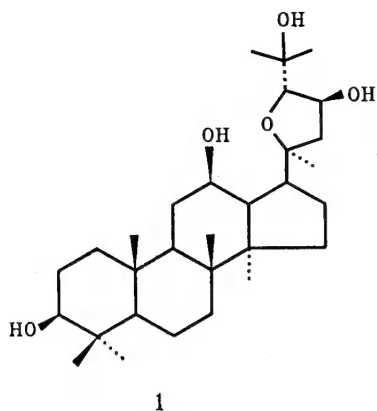
(⁺Institute of Pharmaceutical Science, Hiroshima University, School of Medicine, Hiroshima 734, Japan)

Abstract A new dammarane triterpenoid, neoalsomitin A(1) were isolated from the rhizomes of *Neoalsomitra integrifoliola*, a chinese cucurbitaceous plant collected in Xishuangbanna, South-Yunnan, China. On the basis of spectral analyses and chemical evidence, the chemical structure of neoalsomitin A (1) was established as 3β , 12β , 23β , 25-tetrahydroxy-20S, 24S-epoxy-dammarane.

Key words Cucurbitaceae; *Neoalsomitra integrifoliola*; Dammarane triterpenoid; Neoalsomitin A

棒槌瓜 (*Neoalsomitra integrifoliola* (Cogn.) Hutch) 系葫芦科棒槌瓜属植物, 草质藤本, 分布于热带亚热带地区。其茎、叶和果实有毒, 能引起剧烈腹泻, 严重时手足抽搐^[1]。化学成分未见报道。我们从西双版纳产棒槌瓜植物的茎皮中, 得到 ocotillo 达玛烷型三萜及其粗皂甙得率在 3% 以上。本文报道这个 ocotillo 达玛烷型新化合物, 称为棒槌三萜 A (neoalsomitin A)。经光谱分析及化学转化证明, 其结构确定为 3β , 12β , 23β , 25-四羟基-20S, 24S-环氧-达玛烷 (3β , 12β , 23β , 25-tetrahydroxy-20S, 24S-epoxy-dammarane)。棒槌瓜是葫芦科中继绞股兰之后, 发现的富含达玛烷三萜及

皂甙的新资源植物。



棒槌三萜 A(1) 得率 0.2%。无色针晶 (MeOH), mp 229—230℃, $[\alpha]_D^{18} = +46.1^\circ$ (MeOH, $c=0.521$)。FABMS 示分子离子峰 $[M+1]^+$ 为 m/z 493: ^{13}C NMR (DEPT) 数据指出化合物 **1** 中含有 8 个甲基(CH_3), 8 个亚甲基(CH_2), 8 个次甲基(CH), 6 个季碳(C), 及 6 个接氧碳($\text{C}-\text{O}-$), 结合分子离子峰, 可推出化合物 **1** 的分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_5$ 。 ^{13}C NMR 及 ^1H NMR 谱 8 个甲基信号, 提示化合物 **1** 具有达玛烷型三萜的母核^[2]。 ^{13}C NMR 信号 δ 85.11(C), 91.40(CH)为 ocotillol 达玛烷

型三萜中 20, 24 位环氧碳的特征信号, 指出化合物 **1** 具有 20, 24-环氧戊环侧链存在^[3], 因此化合物 **1** 应属于 ocotillol 达玛烷型三萜。经与已知化合物比较, 4 个羟基的位置分别确定如下: ^{13}C NMR 谱化学位移 δ 18.74(CH_2)为 C-6 信号, 说明母核 6-位上没有羟基取代; 信号 δ 70.40(CH)提示 12 β -OH 的存在, ^1H NMR 谱中信号 δ 3.781 (1H, ddd, $J=11.8, 11.8, 4.8\text{Hz}$)的六重峰也肯定了 12-OH 的 β 构型。 δ 77.94(CH)为 3 β -OH 的信号, C-1, C-2 和 C-4, C-5 的化学位移也支持 3-OH 为 β 构型^[4]。通过上述分析, 化合物 **1** 的母核上具有 3 β , 12 β -OH 取代。另外两个羟基则应存在于侧链部分。田中治等已曾仔细研究了侧链上 20 和 24 位的绝对构型对周围碳化学位移数据的影响^[2-4]。从这些结果, 我们可推定化合物 **1** 的侧链 20S 和 24S 构型。 ^1H NMR 谱中 26, 27- CH_3 信号分别出现在 δ 1.582, 1.414 (各 3H, s), 单峰且较为低场, 说明 25 位上有羟基存在, ^{13}C NMR 谱中季碳信号 δ 70.76(C)也证实了 25-OH 取代的存在^[2]。至于最后一个羟基的位置, 化合物 **1** 的 FABMS 中, 基峰出现在 m/z 159, 通常为 ocotillol 型三萜的侧链碎片产生的特征离子, 提示了侧链 22 或 23 位上可能有另一羟基存在; 化合物 **1** 的三乙酰化物的 FABMS 更明确肯定侧链 22 或 23 位上含 OH 取代, 这些碎片离子完全符合这类化合物 MS 谱裂解的规律, 再分析化合物 **1** 中 20S, 24S-环氧戊环的 ^{13}C NMR 数据, 与没有羟基取代 20S, 24S-环氧戊环的化合物 betulafolienetriol-oxide-**II** 的 ^{13}C NMR 数据相比较^[4], 由于 23 β -OH 的存在, 使得邻位 22-C 和 24-C 的信号分别向低场移动 9.5ppm 和 3.1ppm, 且 20-C 的化学位移向高场位移了 2ppm 左右; 故信号 δ 70.13(CH)可归宿于 23-C 上的 β -OH 取代。 ^1H NMR 谱中 24-H 的信号 δ 4.192 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$), 不仅支持 23-OH 取代的存在, 而且偶合常数 $J=8.0\text{Hz}$ 的二重峰亦提示此羟基应为 β 构型; 因为 23-OH 呈 β 构型时, 23-H 与 24-H 的裂分才可能达到 8Hz。为了证实 23 β -OH 的构型, 我们又测定了 NOESY 谱, 从中观察到了 26, 27- CH_3 与 23-H 的远程偶合, 肯定了 23-羟基的 β 构型。基于以上事实, 化合物 **1** 的结构可推定为 3 β , 12 β , 23 β , 25-四羟基-20S, 24S-环氧-达玛烷。

实验部分

熔点用四川大学科仪厂 WC-1 显微熔点仪测定, 未经校正。 ^1H , ^{13}C NMR, DEPT 及 2D-NMR 波谱用西德 Bruker AM-400 核磁共振波谱仪测定。Perkin - Elmer 577 型分光光度计测定红外光谱。旋光度用 JASCO Model DIP-370 自动旋光仪测定。

棒槌瓜植物样品采集于云南西双版纳, 取 450g 棒槌瓜植物的干茎皮粉, 用 95%EtOH 回流提取 3 次; 回收乙醇后, 得浸膏 40g, 溶于 MeOH 过滤除去不溶物, 滤液浓缩后得浸膏 32.4g。然后硅胶柱层析分离, 洗脱液用 CHCl_3 -MeOH 梯度洗脱, 收集 CHCl_3 :MeOH = 7:3 洗脱液洗脱的流份, 浓缩后继续用 Rp-18 反相柱层析分离, 得到棒槌三萜 A(1)约 900mg, 得率 0.2%。

棒槌三萜 A(1) $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_5$, 针状结晶(MeOH)。mp 229 — 230℃; $[\alpha]_D^{18} = +46.1^\circ$ (MeOH, c 0.521)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3400, 3240, 2960, 2860, 1460, 1450, 1375, 1090, 1040。FABMS $m/z(\%)$: 493 $[\text{M}+1]^+(38)$, 391(75), 159[side chain] $^+(\text{base peak}, 100)$ 。 ^1H NMR (400MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): δ 6.569 (1H, brs, HO-23), 6.089 (1H, s, HO-12), 5.698 (1H, brs, HO-3), 5.510 (1H, brs, HO-25), 5.021 (1H, m, H-23), 4.192 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, H-24), 3.781 (1H, ddd, $J=11.8, 11.8, 4.8\text{Hz}$, H-12), 3.419 (1H, m, H-3), 1.604, 1.582, 1.414 (各 3H, s, CH_3 -21, 26, 27), 1.220, 1.030, 0.921, 0.905, 0.892(各 3H, s, CH_3 -28, 29, 30, 19, 18)ppm。 ^{13}C NMR (100.614MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): δ 39.49 (CH_2 , C-1), 28.20(CH_2 , C-2), 77.94(CH, C-3), 39.49(C, C-4), 56.40(CH, C-5), 18.74(CH_2 , C-6), 35.16(CH_2 , C-7), 39.93(C, C-8), 50.83(CH, C-9), 37.35(C, C-10), 32.45(CH_2 , C-11), 70.40(CH, C-12), 49.57(CH, C-13), 52.24(C, C-14), 32.51(CH_2 , C-15), 28.52(CH_2 , C-16), 49.93(CH, C-17), 16.23(CH_3 , C-18), 15.53(CH_3 , C-19), 85.11(C, C-20), 27.59(CH_3 , C-21), 42.03(CH_2 , C-22), 70.13(CH, C-23), 91.40(CH, C-24), 70.76(C, C-25), 26.52(CH_3 , C-26), 29.70(CH_3 , C-27), 28.61(CH_3 , C-28), 16.88(CH_3 , C-29), 18.12(CH_3 , C-30)ppm。DEPT, 2D-NMR 用于 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据指定。

棒槌三萜 A 三乙酰化物: 取 1mg 棒槌三萜 A(1)样品用吡啶在微型小试管溶解后, 滴两滴乙酸酐, 反应混合物在室温下放置 10 小时, 蒸干后测定 FABMS。3, 12, 23-三乙酰棒槌三萜 A 的 FABMS $m/z(\%)$: 619 $[\text{M}+\text{H}]^+(10)$, 599 $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^+(25)$, 541 $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}]^+(40)$, 499 $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}_2]^+(20)$, 481 $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}_2-\text{H}_2\text{O}]^+(45)$, 201 [side chain] $^+(58)$, 141 [side chain-HOAc] $^+(\text{base peak}, 100)$ 。

致谢 各种波谱由植物化学研究室分析仪器组测定; 陶国达高级工程师鉴定植物标本。

参考文献

- (1) 陈冀胜, 郑硕主编. 中国有毒植物. 北京: 科学出版社, 1987:205
- (2) Tanaka O, Yahara S. Dammarane saponins of leaves of *Panax pseudo-ginseng* subsp. *Himalaicus*. *Phytochemistry* 1978; **17**(8): 1353—1358
- (3) Tanaka O. Application of ^{13}C NMR spectrometry to structural studies on glycosides; saponins of *Panax* spp. and natural sweet glycosides. *Yakugaku Zasshi* 1985; **105**(4): 323—351
- (4) Herz W, Grisebach H, Kirby G W. et al. Progress in the chemistry of organic natural products. New York: Springer-Verlag 1984; **46**:46—54